

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-245845

(43)Date of publication of application : 01.11.1991

(51)Int.Cl.

B01J 23/74
B01D 53/36
B01D 53/36

(21)Application number : 02-040833

(71)Applicant : ALPHA CREST:KK
FUNAYAMA GOJI

(22)Date of filing : 21.02.1990

(72)Inventor : TAMAURA YUTAKA

(54) ACTIVATED MAGNETITE CATALYST AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the reducing capacity to various oxide compounds by removing a part of oxygen from the fixed crystal lattice of a specific iron oxide particle by heating the particle to specific temp. to form an activated magnetite catalyst.

CONSTITUTION: A Fe_3O_4+x particle formed by partially or perfectly oxidizing Fe_3O_4 or a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle is used as a starting raw material and this starting raw material is heated to 200 - 400°C to remove a part of oxygen from the crystal lattice of the particle to form an activated magnetite catalyst. The activated magnetite catalyst being oxygen depleted magnetite acts as a strong reducing agent reducing C(+4), H(+1) by new type reaction not carried out heretofore and can be especially utilized as the removal technique of NO_x being the main cause of atmospheric pollution.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-245845

⑮ Int. Cl.⁵B 01 J 23/74
B 01 D 53/36

識別記号

3 0 1 A
1 0 2 C
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G
8616-4D
8616-4D

⑬ 公開 平成3年(1991)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 活性化マグネタイト触媒及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-40833

⑰ 出 願 平2(1990)2月21日

⑱ 発 明 者 玉 浦 裕 神奈川県横浜市港南区日野6-11-13-105

⑲ 出 願 人 株式会社アルファクレ 東京都港区東麻布1丁目7番10号
スト

⑳ 出 願 人 船 山 剛 司 東京都目黒区洗足2丁目13番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 菅 野 中

明 細 書

1. 発明の名称

活性化マグネタイト触媒及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 鉄酸化物粒子を出発原料とする活性化マグネタイトであって、

鉄酸化物粒子は、 Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を一部酸化若しくは完全に酸化された $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、

鉄酸化物粒子の固体結晶格子から一部の酸素が除去されていることを特徴とする活性化マグネタイト触媒。

(2) Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を一部酸化若しくは完全に酸化された $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を200℃～400℃の下で粒子の結晶格子より一部の酸素を除去する処理を行うことを特徴とする活性化マグネタイト触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は酸化化合物の還元を用いる活性化マグ

ネタイト触媒及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

マグネタイトは化学量論的には Fe_3O_4 で表わされるスピネル型の複合鉄酸化物であり、 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{O}^{2-})_4$ のイオン組成となっている。この Fe^{2+} イオンが一部酸化されることによってプラスの電荷が増大すると、これに伴い電気的中性を保持するため、 O^{2-} イオンがスピネル型結晶に組み込まれ、結果的に $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ で表わされるマグネタイト（酸化を受けているという意味で酸化マグネタイトという）になる。このように酸素イオンが結晶中に増えるので、その分カチオン(Fe^{2+} もしくは Fe^{3+})の占める結晶中の格子点が空乏となる。これをカチオン格子欠陥という。このようにカチオン欠陥マグネタイトが形成されることになるが、実際にこのような鉄酸化物が形成されることはよく知られている。この酸化マグネタイトは、酸化反応を触媒するのみで還元反応の触媒能はなく、鉄酸化物の触媒としての利用に限度があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

これに対し、 Fe_3O_4 の Fe^{3+} イオンが還元された場合を考えてみるこの時には、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ となり、プラスの電荷が減少するので、マグネタイトは電気的中性を保つために、酸素イオン(O^{2-})を放出すると考えられる。結果的に $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ の式で表わされるマグネタイト(酸素が不足しているのをこれを酸素欠陥マグネタイトと表現する)が得られるのではないかと考えられる。しかし、現在までに知られている熱平衡反応においては、このような酸素欠陥のマグネタイトの存在は知られておらず、600℃付近においては、一定の酸素分圧で、 Fe_3O_4 と FeO との二相に分離し、また、それより高温においては、 Fe_3O_4 と FeO との二相に分離することが知られている。 Fe_3O_4 は酸素欠陥に対して極めて不安定であり、それよりもより安定な Fe な FeO 相に移転するものと考えられる。

本発明者は、酸素欠陥マグネタイトを製造する方法を見出し、また、この酸素欠陥マグネタイトが CO_2 、 H_2O 、 NO 、 NO_2 などの酸化ガスを還元する強力な還元物質であることを発見した。

は、 Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を一部酸化若しくは完全に酸化された $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、酸素を除去することにより得られる。合成に際し、最も重要な点は、処理温度200～400℃の範囲内で酸素を除去することである。温度がこの範囲より低い場合には、酸素の引き抜きに時間を要するので実用的ではなく、400℃以上にあつては酸素欠陥マグネタイトが得られず、 $\alpha\text{-Fe}$ (α -鉄)の金属鉄が一部生成するようになる。つまり、酸素欠陥マグネタイトは、準安定な相としてのみ存在し得るのであり、従来の研究においては時間との関係で600℃以上での実験が行われており、そのために600℃付近で準安定に存在し得る酸素欠陥マグネタイトが発見されなかったものと考えられる。

処理温度が200℃～400℃の間であれば、比較的速い速度で酸素が除去され、また生成する酸素欠陥マグネタイト($\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$)が安定に存在し得る。一例として300℃を選びまた酸素を引き抜く反応として水素を用い、水を生成する反応を用いた場

したがって、本発明の目的は上記知見に基づいて CO_2 、 H_2O 、 NO 、 NO_2 などを含む各種酸化化合物の還元触媒に有効な活性化マグネタイト触媒及びその製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するため、本発明による活性化マグネタイト触媒においては、鉄酸化物粒子を出発原料とする活性化マグネタイトであつて、

鉄酸化物粒子は、 Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を一部酸化若しくは完全に酸化された $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、

鉄酸化物粒子の固体結晶格子から一部の酸素が除去されているものである。本発明による活性化マグネタイト触媒は、 Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 を一部酸化若しくは完全に酸化された $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を200℃～400℃の下で粒子の結晶格子より一部の酸素を除去する処理を行う製造方法によって得られる。

[原理・作用]

本発明による酸素欠陥マグネタイト($\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$)

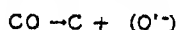
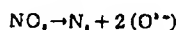
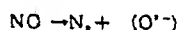
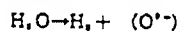
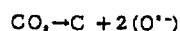
合について述べる。

第一鉄イオンの水酸化物をpH1で酸化して得られるマグネタイト粒子(0.1～0.2 μ)を300℃で H_2 気流中に4時間放置した。この時、得られたX線回折特性を第1図に示す。 $\alpha\text{-Fe}$ の相はみられず、スピネル型化合物のピークのみがみられ、マグネタイト粒子がスピネル型構造を保持していることが分かる。このピークの位置(角度)から求めたスピネル型化合物の格子定数は0.8408nmで化学量論的なマグネタイト Fe_3O_4 の格子定数0.8396nmよりもかなり大きくなっていた。またこの水素処理マグネタイトの化学組成は、 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ($x=0.25$)であつた。こによりに水素処理したマグネタイトは、酸素欠陥のスピネル型構造をとっているものと推定される。この水素処理マグネタイトは、空气中、室温の下で比較的安定である。しかし、100℃以上では酸化され Fe_2O_3 、もしくは $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ の鉄酸化物となる。

また、水素処理マグネタイトを400℃で窒素気流中に3時間放置すると、水素処理マグネタイト

の一部が α -Feに変化することがX線回折測定の結果から明らかとなった。このように本発明で得られた水素処理マグネタイト(=酸素欠陥マグネタイト)は450℃以上では α -Feに変化する。すなわち、300℃付近において、準安定な相として存在し得る新規物質であることが見出された。

酸素欠陥マグネタイトを CO_2 , H_2O , NO , NO_2 , C と反応させると、いずれも、



の反応によって酸化ガスの酸素イオン($\text{O}^{\bullet-}$)はそのまま酸素欠陥でマグネタイトの格子中に組み込まれ、 $\text{C}(+4)$, $\text{H}(+1)$, $\text{N}(+4, +2)$ はいずれも $\text{C}(0)$, $\text{H}_2(0)$, $\text{N}_2(0)$ にまで還元される。この還元力は、 $\text{O}^{\bullet-}$ イオンがマグネタイト中に取り込まれた際、電気的中性を保つために電子が放出されることに起因すると考えられる。

O_2)を処理することによっても得ることができる。

[実施例]

以下に本発明の実施例を示す。

(実施例1)

第2図において、0.8grの Fe_3O_4 粒子1を磁性ボード2に入れ、この磁性ボード2を反応管3内に収容し、電気炉4中で300℃に加熱しつつ反応管3の出口側弁5を開き、5時間にわたってマグネタイトと H_2 を接触させた。 Fe_3O_4 粒子を水素ガスで活性化した後、入口側弁6を切替え、100% CO ガスを送入し、出口側弁5を閉じ、そのまま300℃に5時間保った。この5時間の間の CO ガス量と、 Fe_3O_4 粒子上に堆析した炭素量との経時的変化を測定して第3図(a)の結果を得た。図に明らかなとおり、4時間経過後には CO は殆ど残存せず、100%近い分解効率を得られた。

また、反応初期には CO が僅かに析出されたが、2時間後には完全に消失し、全期間を通じて CH_4 は析出されなかった。

比較のため、活性化処理を行わない Fe_3O_4 粒子

[発明の効果]

以上のように本発明による酸素欠陥マグネタイトによれば従来にない新しい型の反応によって $\text{C}(+4)$, $\text{H}(+1)$ を還元する強力な還元剤として作用させることができ、この一連の反応によって、いずれも反応後にマグネタイトは通常の化学量論的な Fe_3O_4 スピネル型化合物に戻されるため好ましいクローズドサイクルをもたらす。

特に、 CO_2 の分解は、排ガス中の二酸化炭素系の除去技術として、また NO や NO_2 , CO の分解は大気汚染の元凶である NO_x の除去技術として利用できるように、 H_2O の分解は、水素ガスの発生技術として利用できる。

また、本発明によるマグネタイトの活性化法としては、水素によって $\text{O}^{\bullet-}$ イオンをマグネタイト中から引き抜く反応のほか、 10^{-4} Torr, 真空中で300℃で5時間処理を行うことによっても同様の結果を得ることができる。

さらに、水溶液中において、リチウムホロハイドライドなどの還元剤を用いてマグネタイト(Fe_3O_4)

を用いて同様に CO の処理を行った結果を第3図(b)に示す。図に明らかなとおり、全期間にわたり CO ガス量には殆ど変化が認められなかった。以上を比較して Fe_3O_4 粒子に活性化処理を施し、これを触媒として CO の反応処理を行うことが如何に重要であるかが分かる。

(実施例2)

第一鉄イオンを $\text{pH}9 \sim 10$, 65℃で空気酸化して得られるマグネタイト($0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$)の粉末(0.8g)を磁性ボードに入れ、これを石英管(2cm, 30cm長)中に置き、300℃, 10^{-4} Torrに減圧し、3時間放置してマグネタイトを活性化した。その後、石英管中に水を40mg注入して気化させ、管内をほぼ1atmに保った。その後、管内の水素ガス組成をガスクロマトグラフにより測定したところ、水素ガスは5分後に5%, 20分後に13%, 40分後に約30%と増大し、ほぼ2時間後には、ほとんどの水が水素ガスに変化した。

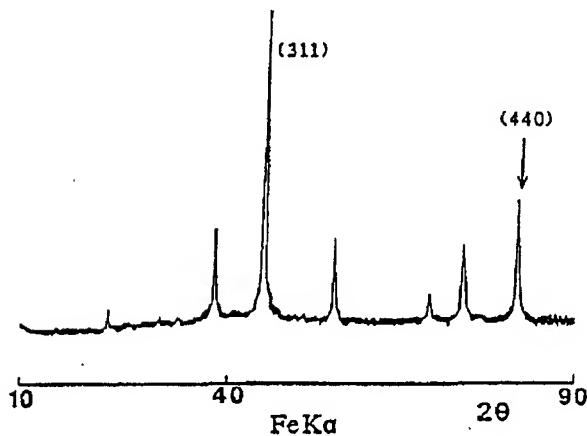
(実施例3)

マグネタイト粒子(0.8g)を300℃で水素ガスで

1時間反応させて活性化させ、その後、真空ポンプによって水素ガスを除去し、実施例2と同様に水を40mg注入して分解させたところ、実施例2とほぼ同様の結果が得られた。

(実施例4)

第4図において、3.0gの Fe_3O_4 粒子1を反応管3内に充填し、この反応管3を電気炉4中で350℃に加熱し反応管3の出口側弁5を開き、入口側より H_2 ガスを流入して5時間にわたって H_2 を接触させた。 Fe_3O_4 粒子1を H_2 で活性化した後、入口側弁2を切り換え、 N_2 ガスを1時間送入し、反応管3内の H_2 ガスを完全に除去した。次に、温度350℃に保ちながら821ppm $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガス1000cc(標準状態)を反応管3内に20cc/分で送入し、反応管3の出口側から出るガスをテトラパックで捕集し、 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガスの濃度の分析を行った。その結果 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガスは検出されず100%近い効率で除去することができた。なお、 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガスの測定には、無機ガス用直読式検知管(NO 用、 $\text{NO}+\text{NO}_2$ 用)及びザルツマン法を用いた。



第1図

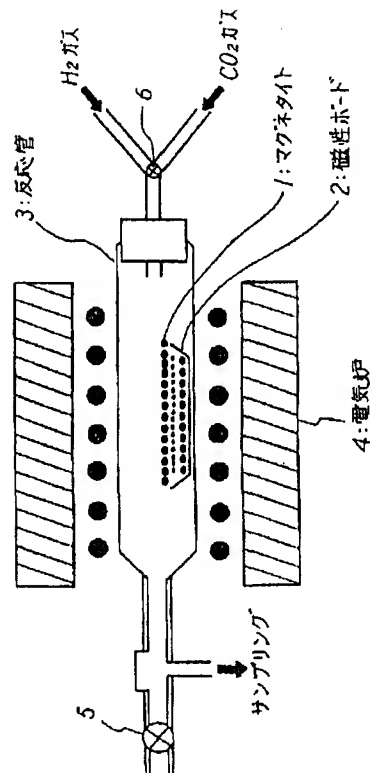
(実施例5)

水冷ディーゼルエンジン排気量1000cc、3気筒から生じる排ガス中の $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガスを除去するためにこの方法を適用した。すなわち排ガスを直接100gの活性化 Fe_3O_4 に通じたところ、30分間にわたって排ガス中の $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ガスが全く検出されなかった。

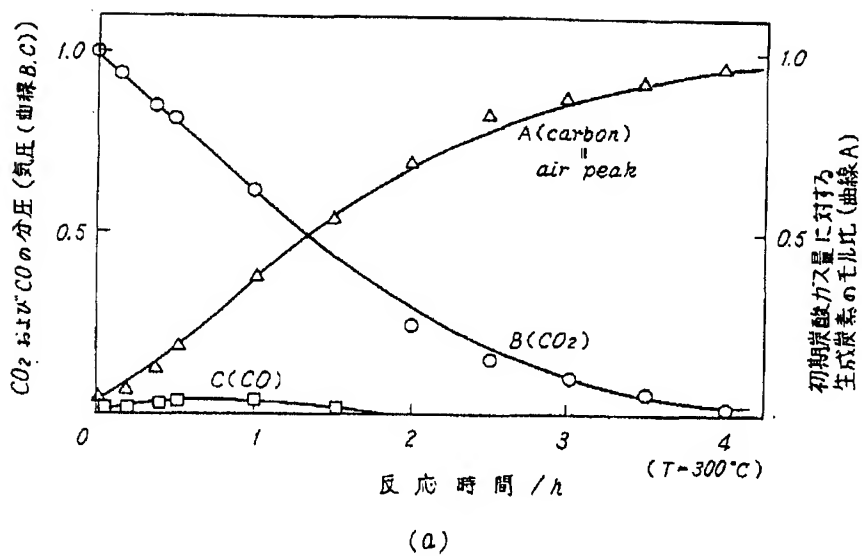
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による活性化マグネタイトのX線回折特性を示す図、第2図は実施例1に用いた実験装置を示す図、第3図(a)は水素活性化マグネタイトを用いた炭酸ガス量の変化を示す図、第3図(b)は比較のため、活性化しないマグネタイトを用いて処理した炭酸ガス量の変化を示す図、第4図は実施例4に用いた実験装置を示す図である。

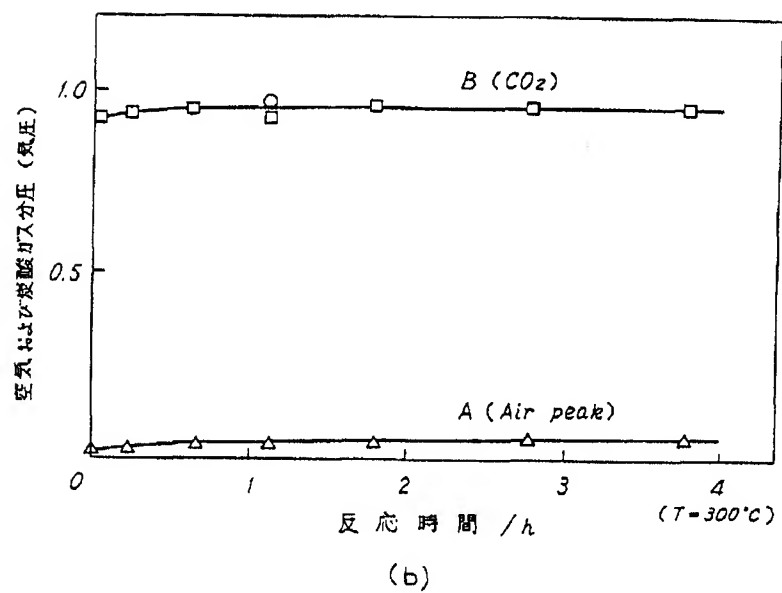
1… Fe_3O_4 粒子 3…反応管
特許出願人 株式会社アルファクレスト
同 上 船 山 剛 司
代 理 人 井 理 士 青 野 中



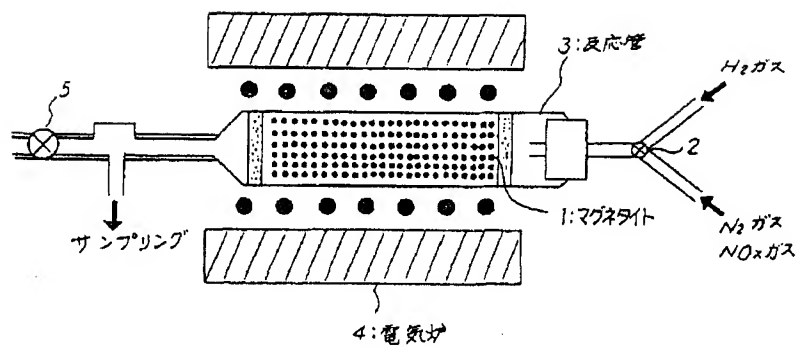
第2図



第 3 図



第 3 図



第 4 図